

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

MINISTÈRE
DU DÉVELOPPEMENT INDUSTRIEL
ET SCIENTIFIQUE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE



⑪ 1.599.968

BEST AVAILABLE COPY

BREVET D'INVENTION

- ⑪ N° du procès verbal de dépôt 180.495 - Paris.
⑫ Date de dépôt 24 décembre 1968, à 16 h 15 mn.
Date de l'arrêté de délivrance 20 juillet 1970.
⑬ Date de publication de l'abrégé descriptif au
Bulletin Officiel de la Propriété Industrielle. 28 août 1970 (n° 35).
⑭ Classification internationale A 61 k/C 09 b.

⑮ Agents pour la teinture des cheveux.

⑯ Invention :

⑰ Déposant : Société dite : THERACHEMIE CHEMISCH TERAPEUTISCHE GESELLSCHAFT
m.b.H., résidant en République Fédérale d'Allemagne.

Mandataire : Cabinet Brot, 83, rue d'Amsterdam, Paris (8^e).

⑲ Priorité conventionnelle :

⑳ ㉑ ㉒ *Brevet déposé en Autriche le 30 mai 1968, n° A 5.206/68 au nom de la
demanderesse.*

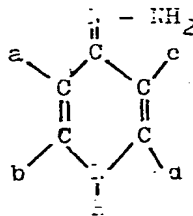
Vente des fascicules à l'IMPRIMERIE NATIONALE, 27, rue de la Convention - PARIS (15^e)

L'invention a pour objet des agents pour la teinture des cheveux humains, à base de colorants d'oxydation, en particulier avec utilisation d'hydrazones hétérocycliques.

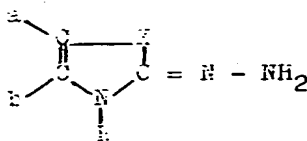
Il est connu depuis longtemps d'employer pour la teinture des cheveux humains des colorants d'oxydation. En particulier, on utilise comme composants de colorant les phénylènediamines. En outre, on a déjà proposé aussi d'utiliser pour ces applications des diamino-pyridines. Les composés cités sont convertis par oxydation soit à l'air ou particulièrement par addition d'agents oxydants chimiques comme l'eau oxygénée, en colorants sur les cheveux. Ces agents de teinture connus sont employés très largement. Mais, ils ont entre autres l'inconvénient que les colorants formés ne constituent pas des composés uniformément définis et que, en cas de durée d'action variable, ils peuvent le cas échéant réagir encore par la suite. En outre, ils sont difficile à éliminer.

On vient présentement de faire la découverte que par l'emploi des agents de teinture des cheveux décrits plus loin, à base de colorants d'oxydation, on obtient des colorants de constitution uniforme qui ne présentent pas les inconvénients rappelés plus haut. Les nouveaux agents pour la teinture des cheveux sont caractérisés par une teneur en hydrazone hétérocycliques et en composants de copulation connus pour colorants des cheveux, comme les composés aromatiques contenant des groupes hydroxyle et/ou aminés ainsi que les composés à groupes méthylène actifs, en particulier des pyrazolones et anilides de l'acide acétylacétique ou benzoylacétique.

Le groupe hydrazone des composés hétérocycliques utilisés peut se trouver en position 2, 3 ou 4 par rapport à l'hétéroatome. En particulier s'avèrent convenir les 2- et 4-hydrazones hétérocycliques qui répondent aux formules générales suivantes :



Formule I



Formule II

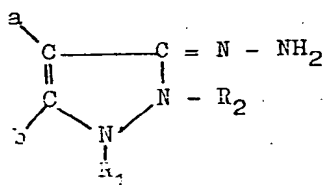
Dans celles-ci : a et b ou c et d représentent un atome d'hydrogène ou un reste alcoyle ayant 1 à 4 atomes de carbone ou un

groupe aromatique ou fonctionnel ainsi que des noyaux alicycliques ou aromatiques condensés qui sont éventuellement substitués, R étant un radical aliphatique tandis que X représente des atomes ou groupes capables de fermer un noyau à 5 ou 6 chaînons, aromatique ou non aromatique.

Les restes alcoyle peuvent être à chaîne droite ou ramifiée. Comme groupe aromatique, on envisage de préférence un groupe phényle. Des groupes fonctionnels appropriés sont : des groupes aminés, nitrés, alcoyle, monoalcoylamino et dialcoylamino, ainsi que des halogènes, de préférence du chlore. Ceux-ci sont également pris en considération en tant que substituants des noyaux condensés. Comme reste R aromatique, on envisage de préférence des restes alcoyle à chaîne droite ou ramifiée ayant 1 à 5 atomes de carbone. Des atomes ou groupes capables de compléter un noyau à 5 ou 6 chaînons, aromatique ou non aromatique, sont en particulier l'oxygène, le soufre, $-NH-$, $-CH_2-$, $-CH=CH-$. Les atomes d'hydrogène des derniers groupes cités peuvent aussi être remplacés par des restes alcoyle ayant 1 à 4, de préférence 1 et 2 atomes de carbone.

En particulier, on citera notamment les composés suivants :

N-méthyl-pyridone-4-hydrazone, 1,2,6-triméthyl-pyridone-4-hydrazone, 1,2,6-triméthyl-3-nitro-pyridone-4-hydrazone, 1,2,6-triméthyl-3-amino-pyridone-4-hydrazone, N-méthyl-quinolone-4-hydrazone, N-méthyl-2-diméthylamino-pyridone-4-hydrazone, N-éthyl-2-diéthylamino-pyridone-4-hydrazone, de même en outre que : N-méthyl-thiasolone-hydrazone, N-méthyl-pyridone-2-hydrazone, N,N'-diméthyl-benzimidazolone-hydrazone, N-méthyl-benzothiazolone-2-hydrazone, 1-méthyl-quinolone-2-hydrazone, N-méthyl-cyclohexénothiazolone-2-hydrazone, N-méthyl-6-méthoxy-benzothiazolone-2-hydrazone, 3,5-diméthyl-thiazolone-2-hydrazone, 1,3,5-triméthyl-indolinone-2-hydrazone. Parmi les composés hétérocycliques qui contiennent le groupe hydrazone en position 3, on utilise de préférence des composés de formule générale :



Formule III

35

Ici R_1 et R_2 représentent un reste alcoyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, pouvant être identique ou différent et éventuellement ramifié ; a et b représentent de même des restes alcoyle comme ceux cités pour R_1 et R_2 , ou des atomes d'hydrogène. Cependant, a et b peuvent aussi représenter un noyau aromatique condensé, le noyau pouvant éventuellement contenir $-NO_2$, $-SO_3H$ ou des atomes de chlore.

De manière plus détaillée, on citera en particulier les composés suivants : 1,2-diméthyl-indazolone-3-hydrazone, 1,2-diméthyl-5-chloro-

indazolone-3-hydrazone, 1,2-diméthyl-5-nitro-indazolone-3-hydrazone, 1,2-diéthyl-indazolone-3-hydrazone, chlorhydrate de 1,2,5-triméthyl-pyrazolone-3-hydrazone.

- En outre, sont pris en considération comme composés d'hydrazone
5 hétérocycliques des composés comme les thiazolidone-2-hydrazone
telles que la 3-méthyl-thiazolidone-2-hydrazone.

La préparation des hydrazones citées se fait par des procédés
connus. Souvent il convient de préparer d'avance, au lieu des
hydrazones, les sels correspondants des hydrazones avec des acides
10 minéraux ou organiques, en particulier l'acide chlorhydrique.

Comme composants de copulation, on connaît déjà d'innombrables
composés pour les agents de teinture des cheveux. En particulier, on
envisage des amines et diamines aromatiques, des phénols, des
naphthols ainsi que des aminophénols. De préférence, on utilise dans
15 le cas des diamines, aminophénols et phénols les composés méta. En
outre, sont pris en considération les composés à groupes méthylène
actifs connus en soi pour les réactions de copulation, en particulier
les pyrazolones ainsi que les dicétones comme les anilides de l'acide
acétyl- et benzoylacétique.

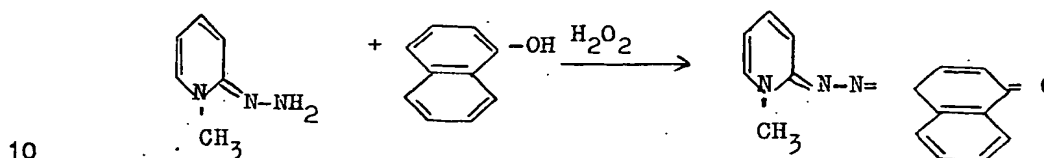
- 20 Des exemples à cet effet sont les composés suivants :
m-phénylène diamine, m-aminophénol, anisidine, 2,4-diaminoanisol
m-toluyène-diamine, résorcine, éther monoéthylique de résorcine,
m-aminorésorcine, 1,5-dihydroxynaphtalène, 1,7-dihydroxynaphtalène,
2,7-dihydroxynaphtalène, 1,5-amino- ou 1,8-aminohydroxynaphtalène,
25 α-naphtol, 8-hydroxy-quinoléine, 1-phényl-3-amino-pyrazolone-5,
3-amino-pyrazolone-5, 1-phényl-3,5-dicétopyrazolidine, 1-phényl-5-
pyrazolone-3-carboxamide, 1-phényl-3-méthyl-pyrazolone-5, benzoyl-
acétanilide, benzoyl-m-anisidide, benzoylacétamino-2-méthoxy-5-
méthylbenzène.

- 30 Les composants de copulation sont utilisés avantageusement en
quantités sensiblement molaires par rapport aux hydrazones hétéro-
cycliques. Toutefois, il n'est généralement pas désavantageux que
les derniers composés cités se présentent en un certain excès ou
déficit. On peut aussi employer des mélanges des composants de
35 colorants individuels. Il convient fréquemment d'employer les
hydrazones hétérocycliques sous forme de leurs sels avec des acides
minéraux ou organiques, en particulier étant retenus les sels de
l'acide sulfurique, de l'acide oxalique et de l'acide chlorhydrique.

- Sont techniquement équivalents ces sels cités des hydrazones
40 hétérocycliques, les produits de réaction des hydrazones avec des
chlorures d'acides organiques, en l'occurrence le reste acide dans la
réaction de copulation étant de nouveau détaché. On envisage parti-
culièrement à cette fin les ω-benzène-sulfonyl-hydrazone. Celles-ci

au besoin peuvent aussi être préparées par les autres méthodes connues en soi.

La formation de colorants se fait toujours d'après le même schéma de réaction et celui-ci est illustré ci-après en prenant pour exemple la N-méthyl-pyridone-2-hydrazone comme composant de développement et l' α -naphthol comme composant de copulation.



Tout comme pour les autres colorants d'oxydation, la teinture peut être développée aussi bien par l'oxygène atmosphérique que par des agents oxydants chimiques, comme de préférence l'eau oxygénée ou ses produits d'addition, en particulier sur l'urée, la mélamine ou le borate de sodium.

La teinture des cheveux se fait aux températures de 15 à 40°C, de préférence à la température ambiante.

Les agents de teinture des cheveux peuvent être employés sous forme de solutions aqueuses, en particulier cependant sous forme de crèmes ou d'émulsions. A cet effet, les hydrazones hétérocycliques ainsi que les composants de copulation peuvent être mélangés avec des agents mouillants ou de lavage quelconques, en particulier, anioniques ou non ionogènes. Comme agents mouillants ou de lavage, on envisage particulièrement les alcoylbenzène-sulfonates, les sulfates d'alcools gras, les alcoyl-sulfonates, les éthanolamides d'acides gras, les produits d'addition de l'oxyde d'éthylène sur des acides gras et des alcools gras ainsi que les éther-sulfates d'alcools gras.

Le pouvoir montant des colorants précités est bon également en mélange avec les agents de ce genre. On peut donc fabriquer les agents de teinture de cheveux sous forme de shampooings, en particulier de shampooings crémeux, lesquels sont souvent recherchés en pratique.

On peut en outre mélanger aux agents conformes à l'invention, des épaississants comme par exemple de la méthyl-cellulose, de l'amidon, des alcools gras supérieurs, de la vaseline, de l'huile de paraffine et des acides gras, de même qu'une essence parfumée ou des agents de soin de la chevelure, par exemple de l'acide pantothénique et de la cholestérine.

Les additifs sont en l'occurrence employés en les quantités usuelles à cette fin. On envisage ici comme addition de mouillant en

particulier des quantités de 0,5 à 30% et comme addition d'agent épaississant des quantités de 0,1 à 25%, chaque fois par rapport à la composition totale. La concentration des composants de colorant ensemble s'élève, suivant l'application, à 0,5 à 7%, de préférence toutefois à 1 à 4%, de même par rapport à la composition totale.

Les agents de teinture des cheveux peuvent être utilisés dans un intervalle de pH faiblement acide, neutre ou en particulier alcalin. Les teintures obtenues avec les agents de teinture de cheveux décrits ci-dessus ont de bonnes propriétés de résistance à la lumière, au lavage et à la friction et, contrairement aux agents usuels à base de colorants d'oxydation, ils sont aisément démontés avec des agents réducteurs comme l'hydroxyméthane-sulfinate de sodium.

Les colorants obtenus par l'emploi des agents décrits plus haut sont des colorants azoïques de constitution définie ; ils ont donc l'avantage qu'il n'y a pratiquement pas de post-réaction des colorants sur la chevelure. L'obtention de certaines nuances colorées par mélange des différents colorants est de même facilitée ainsi. A partir de quelques colorants, comme par exemple un colorant bleu, un rouge et un jaune, on peut obtenir pratiquement toutes les teintures souhaitées.

EXEMPLE 1

On dissout 2 parties en poids de N-méthyl-benzothiazolone-2-hydrazone et 1,54 parties en poids de 2,4-diaminoanisole dans une émulsion de 10 parties en poids d'alcool gras, 10 parties en poids de sulfate d'alcool gras et 70 parties en poids d'eau, on règle à un pH de 9,5, on ajoute 1 partie en poids d'eau oxygénée et on complète à 100 parties en poids.

La crème colorante ainsi obtenue teint les cheveux gris à 20°C en l'espace de 30 minutes en un rouge-brun foncé (acajou).

30

EXEMPLE 2

On incorpore 2 parties en poids de N-méthyl-thiazolidone-2-hydrazone et 1,9 parties en poids de 1,5-dihydroxynaphtalène dans une émulsion, comme à l'exemple 1.

La crème colorante ainsi obtenue teint les cheveux gris à une valeur de pH de 9,5 en l'espace de 30 minutes en rouge-brun (marron).

35

EXEMPLE 3

On dissout 2 parties en poids de chlorhydrate de 1,2-diméthyl-indazole-3-hydrazone et 1,58 parties en poids de 1,5-dihydroxynaphtalène dans une émulsion de 10 parties en poids d'alcool gras, 10 parties en poids de sulfate d'alcool gras et 70 parties en poids d'eau, on règle à un pH de 9,5, on ajoute 1 partie en poids d'eau oxygénée et on complète à 100 parties en poids.

40

La crème colorante ainsi obtenue teint les cheveux humains gris

à la température ambiante en l'espace de 30 minutes en violet-bleu.

EXEMPLE 4

On dissout 1 partie en poids de chlorhydrate de 1,2-diméthyl-indazolone-3-hydrazone et 0,52 partie en poids de résorcine dans de l'eau, on règle à un pH de 9,0, on ajoute 1% d'eau oxygénée et on complète à 100 parties en poids. Avec cette solution colorante, on obtient après 20 minutes à une température de 30°C sur les cheveux humains une teinture brun-gris.

EXEMPLE 5

On prépare une crème de teinture, comme décrit à l'exemple 3, en utilisant toutefois comme hydrazones (composants de développement) ou comme composante de copulation les composés mentionnés au tableau suivant. Dans des conditions analogues, on obtient les teintures citées à la colonne de droite du tableau.

	N° de série	Composant de développement	Composant de copulation	teinte
15	1	N-méthyl-pyridone-4-hydrazone	α -naphtol	brun
	2	N-méthyl-pyridone-4-hydrazone	éther monométhyllique de résorcine	rouge
	3	N-méthyl-pyridone-4-hydrazone	1,6-dihydroxynaphtalène	brun
	4	N-méthyl-pyridone-4-hydrazone	résorcine	jaune
20	5	N-méthyl-pyridone-4-hydrazone	8-hydroxy-quinoléine	violet
	6	N-méthyl-thiazolone-2-hydrazone	éther monométhyllique de résorcine	rouge
	7	N-méthyl-thiazolone-2-hydrazone	1,7-dihydroxynaphtalène	violet-rouge
	8	N-méthyl-thiazolone-2-hydrazone	α -naphtol	violet-rouge
	9	N-méthyl-thiazolone-2-hydrazone	2,4-diaminoanisol	brun-rouge-foncé
25	10	N-méthyl-thiazolone-2-hydrazone	1-phényl-3-amino-pyrazolone-5	jaune
	11	N-méthyl-thiazolone-2-hydrazone	résorcine	brun clair
	12	N-méthyl-thiazolone-2-hydrazone	1-phényl-3,5-dicéto-pyrazolidine	jaune
	13	N-méthyl-thiazolone-2-hydrazone	1-phényl-3-méthyl-pyrazolone-5	brun-jaune
	14	N-méthyl-thiazolone-2-hydrazone	benzoylacétamino-2-méthoxy-5-méthyl-benzène	jaune faible
30	15	N,N-diméthyl-benzimidazolone-hydrazone	α -naphtol	violet-rouge

N° de série	Composant de développement	Composant de copulation	teinte
16	N,N-diméthyl-benzimidazolone-hydrazone	m-toluylène diamine	bleu
17	N-méthyl-pyridone-2-hydrazone	α -naphtol	violet rouge
18	N-méthyl-pyridone-2-hydrazone	résorcine	brun-jaune
5 19	N-méthyl-pyridone-2-hydrazone	2,4-diaminoanisol	rouge-brun
20	N-méthyl-pyridone-2-hydrazone	éther monométhyllique de résorcine	rouge
21	N-méthyl-pyridone-2-hydrazone	1-phényl-5-pyrazolone-3-carboxamide	jaune
22	N-méthyl-pyridone-2-hydrazone	8-hydroxyquinoléine	violet rouge
23	N-méthyl-pyridone-2-hydrazone	1-phényl-3-amino-pyrazolone-5	jaune
10 24	N-méthyl-pyridone-2-hydrazone	1,5-dihydroxynaphtalène	violet
25	N-méthylbenzothiazolone-2-hydrazone	1,5-dihydroxynaphtalène	rouge-brun foncé
26	N-méthylbenzothiazolone-2-hydrazone	1,7-dihydroxynaphtalène	violet rouge
27	N-méthylbenzothiazolone-2-hydrazone	m-toluylène diamine	rouge brun
28	N-méthylbenzothiazolone-2-hydrazone	1-phényl-3-méthyl-pyrazolone-5	jaunâtre
15 29	N-méthylbenzothiazolone-2-hydrazone	résorcine	brun-jaune
30	N-méthylbenzothiazolone-2-hydrazone	α -naphtol	brun-rouge
31	N-méthylbenzothiazolone-2-hydrazone	éther monométhyllique de résorcine	brun-rouge
32	N-méthylbenzothiazolone-2-hydrazone	1,5-dihydroxynaphtalène	brun
33	N-méthylbenzothiazolone-2-hydrazone	1-phényl-3-amino-pyrazolone-5	jaune
20 34	N-méthylbenzothiazolone-2-hydrazone	1-phényl-3,5-dicéto-pyrazolidine	jaunâtre
35	N-méthyl-thiazolidone-2-hydrazone	8-hydroxyquinoléine	brun clair
36	N-méthyl-thiazolidone-2-hydrazone	2,4-diaminoanisol	brun-jaune
37	1,2-diméthyl-indazolone-3-hydrazone	α -naphtol	violet-bleu
38	1,2-diméthyl-indazolone-3-hydrazone	1,5-dihydroxynaphtalène	bleu
25 39	1,2-diméthyl-indazolone-3-hydrazone	2,4-diaminotoluène	brun

N° de série	Composant de développement	Composant de copulation	teinte
40	1,2-diméthyl-indazolone-3-hydrazone	2,4-diaminocanisol	brun
41	1,2-diméthyl-indazolone-3-hydrazone	1-phényl-3-méthyl-pyrazolone-5	vert
42	1,2-diméthyl-indazolone-3-hydrazone	1,6-dihydroxynaphtalène	violet-bleu
5 43	1,2,6-triméthyl-pyridone-4-hydrazone	1,5-dihydroxynaphtalène	violet-rouge
44	1,2,6-triméthyl-pyridone-4-hydrazone	résorcine	jaune
45	1,2,6-triméthyl-pyridone-4-hydrazone	m-diaminoanisol	brun-rouge
46	1,2,6-triméthyl-pyridone-4-hydrazone	1-phényl-3-méthyl-pyrazolone-5	brun-jaune
47	1-méthyl-quinolone-2-hydrazone	α -naphtol ;	brun-rouge
10 48	1-méthyl-quinolone-2-hydrazone	1,5-dihydroxynaphtalène	brun-rouge
49	1-méthyl-quinolone-2-hydrazone	1,6-dihydroxynaphtalène	violet-brun
50	1-méthyl-quinolone-2-hydrazone	résorcine	rouge-brun
51	1-méthyl-quinolone-2-hydrazone	m-toluylène diamine	violet-brun
52	1-méthyl-quinolone-2-hydrazone	1-phényl-3-méthyl-pyrazolone-5	brun-jaune
15 53	1-méthyl-quinolone-2-hydrazone	1-phényl-5-pyrazolone-3-carboxamide	jaune
54	1-méthyl-quinolone-2-hydrazone	8-hydroxy-quinoléine	rouge-violet
55	1,2,6-triméthyl-3-nitropyridone-4-hydrazone	α -naphtol	rouge brun
56	1,2,6-triméthyl-3-nitropyridone-4-hydrazone	1-phényl-3-méthyl-pyrazolone-5	brun-jaune
20 57	1,2,6-triméthyl-3-nitropyridone-4-hydrazone	éther monométhylque de résorcine	jaune-brun
58	1,2,6-triméthyl-3-aminopyridone-4-hydrazone	2,4-diaminoanisol	rouge-brun
25 59	1,2,6-triméthyl-3-aminopyridone-4-hydrazone	résorcine	brun-jaune
60	N-méthyl-cyclohexèno-thiazolone-hydrazone	α -naphtol	violet
61	N-méthyl-cyclohexèno-thiazolone-hydrazone	1,6-dihydroxynaphtalène	violet

BAD ORIGINAL

N° de série	Composant de développement	Composant de copulation	teinte
62	N-méthyl-cyclohexèno-thiazolone-hydrazone	1-phényl-3-méthyl-pyrazolone-5	jaune
63	N-méthyl-cyclohexèno-thiazolone-hydrazone	1-phényl-5-pyrazolone-3-carboxamide	brun-jaune
64	1,2,5-triméthyl-pyrazolone-3-hydrazone	α -naphtol	pourpre
5 65	1,2,5-triméthyl-pyrazolone-3-hydrazone	1,6-dihydroxynaphtalène	violet-brun
66	1,2,5-triméthyl-pyrazolone-3-hydrazone	1,5-dihydroxynaphtalène	violet-brun
67	1,2,5-triméthyl-pyrazolone-3-hydrazone	résorcine	brun
68	1,2,5-triméthyl-pyrazolone-3-hydrazone	8-hydroxyquinoléine	rouge
69	1,2-diméthyl-5-chloro-indazolone-3-hydrazone	α -naphtol	violet-bleu
10 70	1,2-diméthyl-5-chloro-indazolone-3-hydrazone	1,7-dihydroxynaphtalène	bleu
71	1-méthyl-2-éthyl-5-nitro-indazolone-3-hydrazone	α -naphtol	brun-noir
72	1-méthyl-2-éthyl-5-nitro-indazolone-3-hydrazone	1,5-dihydroxynaphtalène	brun-noir
15 73	1-méthyl-2-éthyl-5-nitro-indazolone-3-hydrazone	résorcine	brun-rouge foncé
74	N-méthyl-quinolone-4-hydrazone	1,5-dihydroxynaphtalène	gris-bleu
75	N-méthyl-quinolone-4-hydrazone	2,4-diaminoanisol	bleu foncé
76	N-méthyl-quinolone-4-hydrazone	m-toluylène diamine	violet foncé
20 77	N-méthyl-quinolone-4-hydrazone	1-phényl-3-méthyl-pyrazolone-5	brun clair
78	N-méthyl-quinolone-4-hydrazone	1-phényl-3-amino-pyrazolone-5	jaune
79	N-méthyl-benzothiazolone-(2)-[ω -benzène-sulfonyl]hydrazone	α -naphtol	brun rouge
80	N-méthyl-benzothiazolone-(2)-[ω -benzène-sulfonyl]hydrazone	1,5-dihydroxynaphtalène	brun
25			

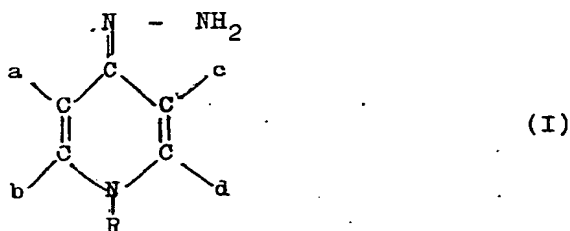
On obtient pratiquement les mêmes résultats quand au lieu des composés ci-dessus portant les numéros 1 à 78, on utilise les sels correspondants des hydrazones avec des acides minéraux ou organiques de préférence l'acide chlorhydrique.

R E S U M E

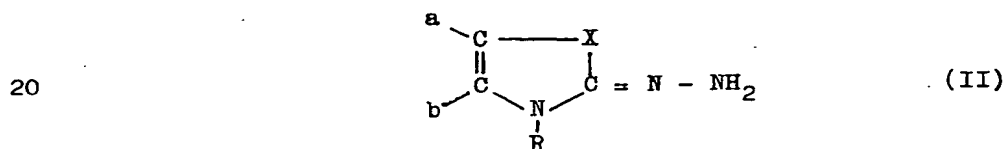
L'invention a pour objet :

- 1°) Des agents pour la teinture de cheveux humains, à base de colorants d'oxydation, caractérisés par une teneur en hydrazones hétérocycliques et en composants de copulation connus en soi pour colorants de cheveux, comme des composés aromatiques contenant des groupes hydroxyle et/ou amine et des composés ayant des groupes méthylène actifs.

- 2°) Des agents pour la teinture de cheveux humains selon 1°), caractérisés par une teneur en des hydrazones de formules générales :

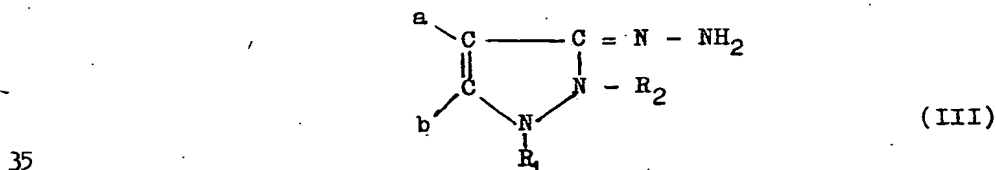


et/ou



- a et b ou c et d représentant un atome d'hydrogène ou un reste alcoyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, ou un groupe aromatique ou fonctionnel, ou des noyaux alicycliques ou aromatiques condensés qui peuvent être éventuellement substitués, R un reste aliphatique, tandis que X représente des atomes ou groupes capables de fermer un noyau à 5 ou 6 chaînons, aromatique ou non aromatique.

- 3°) Des agents pour la teinture de cheveux humains selon 1°), caractérisés par une teneur en composés de formule générale :



dans laquelle R₁ et R₂ représentent un reste alcoyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, a et b un atome d'hydrogène ou un reste alcoyle ayant 1 à 4 atomes de carbone ou un noyau aromatique condensé, lequel peut le cas échéant être substitué.

- 4°) Des agents pour la teinture de cheveux humains selon 1°) à 3°), caractérisés en ce qu'ils contiennent comme composants de copulation avec groupes méthylène actifs des pyrazolones ou des

BAD ORIGINAL

anilide d'acide acétyl- ou benzoylacétique.

5°) Des agents pour la teinture de cheveux humains selon 4°), caractérisés en ce qu'ils contiennent comme composants de copulation de la 1-phényl-3-méthyl-pyrazolone-5, de la 1-phényl-3-aminopyrazolone-5, de la 1-phényl-3,5-dicétopyrazolidone.

6°) Des agents pour la teinture de cheveux humains selon 1°) à 3°), caractérisés en ce qu'ils contiennent comme composants de copulation un des composés suivants : α -naphtol, dihydroxynaphtalène, m-toluylène diamine, m-diaminoanisole, résorcine et éther monométhylque de résorcine.

7°) Des agents pour la teinture de cheveux humains selon 1°) à 6°), caractérisés par une teneur en hydrazones hétérocycliques sous forme de leurs sels avec des acides organiques ou minéraux, de préférence l'acide chlorhydrique.

8°) Des agents pour la teinture de cheveux humains selon 1°) à 6°), caractérisés par une teneur en hydrazones hétérocycliques sous forme de produits de réaction avec des chlorures d'acides organiques de préférence d'acide benzène-sulfonique.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

This Page Blank (uspto)